

PESO MOLECULAR Y CONSTANTES VISCOSIMÉTRICAS DE LAS FIBRAS ACRÍLICAS

J. Gacén*, J. Mailló** y M. Galizia***

0.1. Resumen

Se ha procedido a la viscosimetría de disoluciones de siete fibras acrílicas en dimetilformamida. Se ha calculado el peso molecular de los copolímeros componentes y también las constantes k_1 (Huggins) y K_{SB} (Schulz-Blaschke), que permiten calcular la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución de polímero. Se ha apreciado que estas constantes pueden ser bastante diferentes, lo que obliga a determinarlas previamente por no poderse aplicar una constante común a todas las fibras acrílicas.

Palabras clave: Fibras químicas, acrílicas, viscosimetría, peso molecular, constantes viscosimétricas.

0.2. Summary: MOLECULAR WEIGHT AND VISCOSIMETRIC CONSTANTS OF THE ACRYLIC FIBRES

Solution viscosimetry of seven acrylic fibres was done in dimethylformamide. The molecular weight of the copolymer components was calculated together with the k_1 (Huggins) and K_{SB} (Schulz-Blaschke) constants. These constants allow calculation of the intrinsic viscosity from a single polymer solution. The constants are seen to be fairly different, which means that they must be determined previously, as a common constant cannot be uniformly applied to all of the acrylic fibres.

Key words: Chemical fibres, acrylic fibres, viscosimetry, molecular weight, viscosimetric constants.

0.3. Résumé: POIDS MOLÉCULAIRE ET CONSTANTES VISCOSIMÉTRIQUES DES FIBRES ACRYLIQUES

Les auteurs ont procédé à la viscosimétrie des dissolutions de sept fibres acryliques dans du diméthylformamide, puis calculé le poids moléculaire des copolymères composants et des constantes K_1 (Huggins) et K_{SB} (Schulz-Blaschke), qui permettent de calculer la viscosité intrinsèque à partir d'une seule dissolution de polymère. D'après les résultats, ces constantes peuvent être assez différentes, ce qui oblige à les déterminer préalablement puisqu'une constante commune ne peut s'appliquer à toutes les fibres acryliques.

Mots clé: Fibras químicas, acrílicas, viscosimetrie, poids moléculaire, constantes viscosimétriques.

1. INTRODUCCIÓN

El peso molecular de los polímeros está relacionado con la viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, a través de la ecuación Mark-Houwink, $[\eta] = k M^\alpha$ en la que k y α se calculan determinando la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio numérico o en peso de fracciones o muestras de polímero de diferente peso molecular. La ecuación correspondiente es aplicable al cálculo del peso molecular del polímero componente de fibras de homopolímero (poliamidas 6,6 o 6, polietilentereftalato) cualquiera que sea su procedencia o denominación comercial.

Cuando se trata de fibras acrílicas se suelen aplicar las ecuaciones que relacionan el peso molecular del poliacrilonitrilo homopolímero con su viscosidad intrínseca. Teniendo en cuenta que prácticamente todas las fibras acrílicas comerciales corresponden a copolímeros, con una o más unidades estructurales modificantes, los valores de sus pesos moleculares sólo pueden considerarse como aproximados, ya que sobre todo el exponente α tendría que adaptarse a cada copolímero, pues depende de la rigidez de la cadena polimérica y, por tanto, del tipo y proporción del comonomero o comonomeros modificantes. A este respecto se recuerda que estos tienen como misión en las fibras acrílicas facilitar tanto la preparación de un fluido de hilatura homogéneo y el estirado posthilatura, como la tintura de las fibras

* Dr. Ing. Joaquín Gacén Guillén. Catedrático de Universidad de Polímeros en la E.T.S.I.I.T., Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de Polímeros Textiles del INTExTER (U.P.C.).

** Dra. en Ciencias Químicas, Diana Cayuela Marín, Colaboradora de Investigación de la Universidad Politécnica de Catalunya, en el Laboratorio de Polímeros Textiles del INTExTER (U.P.C.).

*** Marta Galizia, Ing. Industrial. Proyecto Fin de Carrera.

resultantes. También pueden permitir tinturas más intensas con colorantes catiónicos o la tintura con colorantes aniónicos¹⁾.

Por otra parte, la viscosidad intrínseca de los polímeros puede ser calculada por viscosimetría de disoluciones de diferentes concentraciones haciendo uso de ecuaciones empíricas como las de Huggins, Kraemer y Schulz/Blaschke^{2,3)}. A partir de las correspondientes expresiones se pueden conocer las constantes k_1 (Huggins), k_2 (Kraemer) y K_{SB} (Schulz-Blaschke). Cuando se trata de homopolímeros estas constantes son de aplicación general, independientemente de la procedencia de las fibras. El conocimiento de estas constantes permite conocer la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución de polímero. Si se trata de copolímeros, como es el caso de fibras acrílicas, los valores de estas constantes pueden depender del tipo y proporción del comonomero o comonomeros modificantes. Por esta razón se ha creído interesante un estudio viscosimétrico de fibras acrílicas de diversas composiciones o procedencias para conocer en que medida las citadas constantes son diferentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia

Se han utilizado siete flocas de fibras acrílicas del mismo título (3,3 dtex), brillantes y de diferentes productoras, codificadas según se indica:

- Fibra A (comonomero acrilato de metilo, hilatura en húmedo)
 - Fibra B (comonomero metacrilato de metilo, hilatura en seco)
 - Fibra C (comonomero metacrilato de metilo, hilatura en seco)
 - Fibra D (comonomero acetato de vinilo, hilatura en húmedo)
 - Fibra E (comonomero acrilato de metilo, hilatura en seco)
 - Fibra F (comonomero acrilato de metilo, hilatura en húmedo)
 - Fibra G (comonomero acetato de vinilo, hilatura en húmedo)
- Los comonomeros de estas fibras han sido identificados por espectrofotometría en el infrarrojo.

2.2. Viscosimetría

De cada sustrato se han preparado disoluciones de diferentes concentraciones utilizando dimetilformamida como disolvente. Las concentraciones eran de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1 g/l. Se ha hecho uso de un viscosímetro Ubelhode ST-75 y los tiempos de vertido se han medido a 25°C, previa ambientación en baño termostático.

A partir del tiempo de vertido del disolvente y de la disolución correspondiente, se han

calculado las viscosidades relativa, específica, reducida e inherente según las expresiones

$$h_{rel} = t/t_0 \quad \text{viscosidad relativa}$$

$$h_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{viscosidad específica}$$

$$h_{red} = \frac{h_{sp}}{c} \quad \text{viscosidad reducida}$$

$$h_{inh} = \frac{\ln h_{rel}}{c} \quad \text{viscosidad inherente}$$

donde t_0 y t corresponden a los tiempos de vertido del disolvente y de cada disolución.

Las mencionadas viscosidades están relacionadas con la viscosidad intrínseca o índice límite de viscosidad, $[\eta]$, a través de las expresiones

$$\frac{h_{sp}}{c} = [h] + k_1 [h]^2 c \quad (\text{Huggins}) \quad (1)$$

$$\frac{\ln h_{rel}}{c} = [h] + k_2 [h]^2 c \quad (\text{Kraemer}) \quad (2)$$

$$h_{sp} = [h] + K_{SB} [h] [h]_{sp} \quad (\text{Schulz-Blaschke}) \quad (3)$$

De modo que una vez calculadas las correspondientes constantes es posible conocer la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución de polímero.

$$[h] = \frac{(1 + 4 k_1 h_{sp})^{1/2} - 1}{2 k_1 c}$$

$$[h] = \frac{(1 + 4 k_2 \ln h_{rel})^{1/2} - 1}{2 k_2 c}$$

Las ecuaciones (1) y (2) se refieren a los dos primeros términos de los correspondientes desarrollos en serie, estando k_1 y k_2 matemáticamente relacionados por la expresión $k_1 - k_2 = 0,5$ (5), por lo que

$$[h] = \frac{[2(h_{sp} - \ln h_{rel})]^{1/2} - 1}{c}$$

No obstante, la relación $k_1 - k_2 = 0,5$ mencionada no se cumple en muchos sistemas.

Conocida la viscosidad intrínseca, el peso molecular ha sido determinado a través de la ecuación de Cleland y Stokmayer (6) para el poliácilonitrilo homopolímero.

$$[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} M_w^{0.75}$$

La nomenclatura de la viscosidad de las disoluciones utilizada es la común y difiere de la recomendada por la IUPAC⁷⁾, en la que la

“viscosidad relativa” es sustituida por la “relación de viscosidad”, la “viscosidad reducida” por el “índice de viscosidad”, la “viscosidad inherente” por el “índice de viscosidad logarítmico” y la “viscosidad intrínseca” por el “índice de viscosidad límite”.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 recoge los datos correspondientes a las concentraciones y viscosidades relativas de cada sustrato, a partir de cuyos valores se pueden determinar los demás parámetros viscosimétricos mencionados.

A través de las correspondientes ecuaciones se han determinado las viscosidades intrínsecas y las constantes k_1 , k_2 y K_{SB} . La Tabla 2 se refiere a la viscosidad intrínseca del polímero componente de cada fibra, deducida de la ecuación correspondiente, así como su peso molecular

calculado a partir de la ecuación de Cleland y Stockmayer.

En esta Tabla puede apreciarse que, cualquiera que sea la expresión a partir de la cual se ha calculado la viscosidad intrínseca, la fibra H es con gran diferencia la de menor peso molecular y la fibra G la de peso molecular más alto. También se observa que las viscosidades intrínsecas y, por tanto, los correspondientes pesos moleculares de una muestra son apreciablemente más altos cuando se hace uso de la expresión Schulz/Blaschke, oscilando las diferencias entre el 5 y 16%. Igualmente se puede señalar que, excepto en el caso de la fibra C, las viscosidades intrínsecas calculadas según las expresiones de Huggins y Kraemer son muy similares, con diferencias no alejadas de las tolerancias habituales.

TABLA 1
Viscosimetría de las fibras acrílicas referenciadas

| Fibra A | | Fibra B | | Fibra C | | Fibra D | |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa |
| 0,1990 | 1,309 | 0,1980 | 1,281 | 0,2000 | 1,323 | 0,2000 | 1,311 |
| 0,3970 | 1,622 | 0,3950 | 1,631 | 0,4010 | 1,739 | 0,4000 | 1,669 |
| 0,5960 | 2,036 | 0,5930 | 2,011 | 0,6010 | 2,241 | 0,5990 | 2,100 |
| 0,7940 | 2,483 | 0,7910 | 2,410 | 0,8020 | 2,847 | 0,7990 | 2,198 |
| 0,9927 | 3,003 | 0,9886 | 2,957 | 1,0023 | 3,630 | 0,9992 | 3,192 |

| Fibra E | | Fibra F | | Fibra G | | Fibra H | |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa | Concentra. (g/100ml) | Viscosidad relativa |
| 0,2000 | 1,327 | 0,1980 | 1,271 | 0,1980 | 1,316 | 0,1990 | 1,210 |
| 0,4000 | 1,682 | 0,3960 | 1,640 | 0,3960 | 1,698 | 0,3980 | 1,455 |
| 0,5990 | 2,152 | 0,5940 | 2,040 | 0,5940 | 2,102 | 0,5960 | 1,735 |
| 0,7990 | 2,660 | 0,7920 | 2,490 | 0,7920 | 2,584 | 0,7950 | 2,076 |
| 0,9990 | 3,300 | 0,9896 | 3,040 | 0,9897 | 3,170 | 0,9940 | 2,428 |

TABLA 2
Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares según las expresiones de Huggins, Kraemer y Shylz/Blaschke

| Fibra | Huggins | | Kraemer | | Schulz Blaschke | |
|-------|----------|---------|----------|---------|-----------------|---------|
| | $[\eta]$ | Mw | $[\eta]$ | Mw | $[\eta]$ | Mw |
| A | 1,379 | 107.060 | 1,378 | 106.950 | 1,430 | 112.370 |
| B | 1,301 | 99.060 | 1,306 | 99.570 | 1,360 | 105.090 |
| C | 1,347 | 103.760 | 1,433 | 112.680 | 1,506 | 120.400 |
| D | 1,364 | 105.510 | 1,387 | 107.880 | 1,466 | 116.150 |
| E | 1,416 | 110.900 | 1,442 | 113.630 | 1,503 | 120.080 |
| F | 1,241 | 93.010 | 1,269 | 95.720 | 1,328 | 101.810 |
| G | 1,452 | 114.680 | 1,443 | 113.730 | 1,516 | 121.460 |
| H | 0,952 | 65.320 | 0,974 | 67.340 | 0,996 | 69.370 |

La Tabla 3 contiene también los valores de las constantes k_1 , k_2 y K_{SB} correspondientes a los sustratos estudiados, así como los valores (k_1 - k_2). En ella se puede apreciar que solo en los casos de

las fibras A, B y G las diferencias se aproximan al valor teórico (0,5), y que cuando se trata de las fibras H, F y, sobre todo, C, la separación es importante.

La gran desviación del valor k_1-k_2 en la fibra C coincide con la mucha mayor diferencia entre las viscosidades intrínsecas, y los correspondientes

La misma Tabla 3 contiene también los valores de las viscosidades intrínsecas calculadas a partir de los datos viscosimétricos de una disolución de concentración 0,6 g/100 ml y de atribuir el valor teórico 0,5 a (k_1-k_2) . La consideración conjunta de las Tablas 2 y 3 permite apreciar que para valores (k_1-k_2) entre 0,548 y 0,761 las diferencias entre estos pesos moleculares y los calculados a partir de la viscosidad intrínseca según Huggins oscilan, aproximadamente, para las fibras C, D, E, F y H, entre 5500 (fibra E) y 23000 (fibra C), o entre el 5% (fibra E) y el 22% (fibra C). Las diferencias son tanto mayores cuanto más se separa de 0,5 la diferencia entre las constantes k_1 y k_2 . Valores (k_1-k_2) superiores a 0,5 significan pesos moleculares superiores a cuando la viscosidad intrínseca se calcula a partir de la expresión de Huggins.

Las diferencias señaladas pueden ser consideradas como muy importantes, lo cual significa que es necesario proceder a la determinación de los valores k_1 para cada sustrato acrílico, ya que de lo contrario se podrían cometer errores importantes.

La bibliografía se refiere también a que la constante K_{SB} es igual a 0,28, independientemente

pesos moleculares, calculadas a partir de las expresiones de Huggins y Kraemer.

del disolvente utilizado y del polímero disuelto⁴⁾. Por su parte Schefer señala un valor 0,3 para las fibras acrílicas⁸⁾. En la Tabla 3 se han incluido los valores de las constantes K_{SB} calculadas separadamente y también los de la viscosidad intrínseca, y del correspondiente peso molecular, calculado a partir de los datos viscosimétricos de una disolución de 0,6 g/100 ml y de una constante K_{SB} común e igual a 0,30.

En la citada Tabla 3 puede observarse que solo en los casos de las fibras C, F y H los valores de esta constante se aproximan a 0,30, lo que significa que la utilización de este valor en las demás fibras puede conducir a errores importantes en el peso molecular que oscilan entre 5.800 (5,5%) cuando se trata de la fibra B y 11.400 (9,4%) en el caso de la fibra G. Todo ello referido a los valores correspondientes al empleo de la constante K_{SB} calculada para cada sustrato. Las desviaciones son lógicamente tanto más importantes cuanto más se separa este valor de 0,30 y se producen en más o en menos según la constante calculada sea mayor o menor que 0,30, respectivamente.

TABLA 3
Constantes k_1 , k_2 y K_{SB} y pesos moleculares para $k_1-k_2 = 0,5$ $K_{SB} = 0,3$

| Fibra | k_1 (Huggins) | k_2 (Kraemer) | k_1-k_2 | K_{SB} | $k_1-k_2 = 0,5$ $c=0,6\text{g}/100\text{ ml}$ | | $K_{SB} = 0,30$ $c=0,6\text{ g}/100\text{ ml}$ | |
|-------|--------------------|--------------------|-----------|----------|--------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------|---------|
| | | | | | $[\eta]$ | Mw | $[\eta]$ | Mw |
| A | 0,326 | -0,153 | 0,479 | 0,204 | 1,359 | 104.990 | 1,332 | 102.220 |
| B | 0,396 | -0,129 | 0,525 | 0,235 | 1,329 | 101.910 | 1,303 | 99.260 |
| C | 0,681 | -0,073 | 0,754 | 0,286 | 1,565 | 126.730 | 1,518 | 121.680 |
| D | 0,435 | -0,122 | 0,557 | 0,239 | 1,421 | 111.420 | 1,318 | 107.990 |
| E | 0,426 | -0,127 | 0,553 | 0,231 | 1,469 | 116.470 | 1,432 | 112.580 |
| F | 0,541 | -0,084 | 0,625 | 0,280 | 1,353 | 104.370 | 1,325 | 101.500 |
| G | 0,343 | -0,142 | 0,485 | 0,205 | 1,442 | 113.630 | 1,408 | 110.070 |
| H | 0,541 | -0,082 | 0,623 | 0,218 | 1,026 | 72.170 | 1,018 | 71.430 |

4. CONCLUSIONES

4.1. El peso molecular de los sustratos acrílicos estudiados no depende del comonomero principal utilizado en la preparación del copolímero componente de la fibra.

4.2. El peso molecular de los sustratos hilados en seco es mayor que el de los hilados en húmedo.

4.3. El valor de la constante k_1 de Huggins oscila entre 0,33 y 0,68, lo que obliga a determinar el valor de esta constante en cada fibra para poder conocer la viscosidad intrínseca a partir de una única disolución de polímero sin importantes riesgos de error.

4.4. La constante K_{SB} de Schulz/Blaschke oscila entre 0,20 y 0,32, de modo que es también necesario conocer su valor para cada sustrato para que sea posible calcular la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución de polímero.

4.5. Los mayores pesos moleculares son los calculados a partir de la viscosidad intrínseca deducida a partir de la expresión de Schulz/Blaschke, con diferencias que oscilan entre el 5 y el 16% con respecto a los calculados partiendo de las viscosidades intrínsecas derivadas de la expresión de Huggins.

4.6. El valor k_1-k_2 de las constantes de Huggins y Kraemer oscila entre 0,48 y 0,75, alejándose en muchos casos del valor teórico de

0,5. Ello significa que no se puede admitir este valor y calcular la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución sin importantes riesgos de error.

4.7. El peso molecular medio en peso de las fibras estudiadas oscila entre 65000 y 115000 según la viscosidad intrínseca calculada utilizando la expresión de Huggins, o entre 69000 y 122000 cuando la viscosidad intrínseca ha sido calculada según Schulz/Blaschke.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Sra. Castellví y al Sr. Francisco Jimbel su ayuda en la parte experimental de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Gacén, J.; "Fibras acrílicas", Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa (1987).
2. Kissinger, J.B., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Ed. Gaylord, vol 14, p.717, Wiley, New York.
3. Schulz, G.B. y Blaschke, J.; J. Poralet Chem. 158, p 130.(1941).
4. Braun, D.; Cherdron, H. y Kern, W.; "Prácticas de Química Macromolecular, p. 77, Instituto de Plásticos y Caucho, Madrid (1968).
5. Seymour, R.B. y Carracher, Ch.E.; "Introducción a la Química de los Polímeros", p. 78, Reverte, Barcelona (1995).
6. Cleland, R.L. y Strockmayer, W.H.; J. Polymer Science, nº 17, p. 473 (1955).
7. Billmeyer, F.W., Jr; "Text Book of Polymer Science", Interscience, New York, (1962).
8. Scheffer, W.; Textilveredlung, 10, No 3, p. 106 (1975).

Trabajo presentado en: 2000.06.28.

Aceptado en: 2000.10.26.